

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-227353

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.⁶

B 41 N 1/14

B 41 C 1/055

G 03 F 7/00

識別記号

F I

B 41 N 1/14

B 41 C 1/055

G 03 F 7/00

5 0 1

5 0 4

5 0 1

5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-36192

(22)出願日

平成10年(1998)2月18日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 藤丸 浩一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 後藤 一起

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 直描型水なし平版印刷版の製造方法

(57)【要約】

【課題】 検版性に優れた直描型水なし平版印刷版を得る。

【解決手段】 基板上に、少なくとも感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、製版する際に染色することを特徴とする直描型水なし平版印刷版の製版方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、少なくとも感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版を用いて平版印刷版を製造する方法において、版を染色する工程を有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【請求項2】該直描型水なし平版印刷版原版の現像後に画線部を染色することを特徴とする請求項1に記載の直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【請求項3】画線部と比画線部の濃度差が0.5以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【請求項4】少なくとも λ_{max} が500~700nmの吸収波長を有する染料を用いて染色することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【請求項5】水に対する溶解度が0.01%以上である染料を用いて染色することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿し水を用いることなしに印刷が可能である水なし平版印刷版の製造方法に関するものであり、特にレーザー光で直接製版できる直描型水なし平版印刷版の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】製版用フィルムを使用しないで、原稿から直接オフセット印刷版を作製する、いわゆるダイレクト製版は、熟練度を必要としない簡易性、短時間で印刷版が得られる迅速性、多様なシステムから品質とコストに応じて選択可能である合理性などの特徴を生かして、軽印刷業界のみでなく、一般オフセット印刷、グラビア印刷の分野にも進出し始めている。

【0003】特に最近では、プリプレスシステムやイメージセッター、レーザープリンターなどの出力システムの急激な進歩によって新しいタイプの各種平版印刷材料が開発されている。

【0004】これらの平版印刷版を、製版方法から分類すると、レーザー光を照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反発層またはインキ着肉層を形成する方法などが挙げられる。なかでも、レーザー光を用いる方法は解像度、および製版速度の面で他の方式よりも優れており、その種類も多い。

【0005】このレーザー光を用いる平版印刷版はさらに、光反応によるフォトンモードタイプのものと、光熱変換を行って熱反応を起こさせるヒートモードタイプの2つに分けられる。

【0006】フォトンモードタイプとしては

(1) フォトポリマーを用いた高感度PS版

(2) 有機光導電体や酸化亜鉛を用いた電子写真式平版

(3) 銀塩方式平版

(4) 銀塩複合方式平版

(5) 直描マスター

などがあり、ヒートモードタイプとしては

(6) 热破壊方式平版

が挙げられる。

【0007】しかしながら、(1)の方式はレーザー光源に主としてアルゴンイオンレーザーを使用しているため装置が大型となり、また印刷版も高感度のフォトポリマーを使用しているため、印刷版の取り扱いに注意が必要で、なおかつ保存安定性も低下しやすいといった欠点がある。

【0008】(2)の電子写真式平版は、明室で取り扱えるといった利点はあるが、感光層の帶電後2~5分の間で暗減衰が大きくなるため、帶電後短時間で露光現像処置をする必要があり、大判サイズを高解像力で出力するのは難しい。

【0009】(3)の銀塩方式は、様々な波長のレーザーに対応した印刷版が開発されているが、銀廃液が出ることが問題となっており、また感度が高いために、取り扱いに注意を要するといった問題もある。

【0010】(4)の銀塩複合方式平版は、感光層上に高感度のハロゲン化銀乳剤層をアルゴンイオンレーザーで露光、現像後それをマスクとしてさらに紫外線で露光、現像を行うものである。しかし、この印刷版は露光、現像工程が2回あるため、印刷版の処理が複雑になるという問題がある。

【0011】(5)の直描マスターは、直接印刷版にレーザーで書き込むわけではないが、レーザープリンターで形成されたトナー画像をインキ着肉部として、印刷版上に転写するものである。しかし、印刷版の解像度という面では、他の方式と比較して劣っている。

【0012】以上のフォトンモードタイプに対して、(6)の熱破壊方式は、明室で取り扱えるというといった利点があり、また光源となる半導体レーザーの出力の急激な進歩によって、最近その有用性が見直されてきている。

【0013】例えば、U.S.P. 5,379,698号明細書には、金属薄膜を感熱層として用いる直描型水なし平版印刷版が記載されているが、金属薄膜自体がレーザー光が反射するために、印刷版の感度が悪いという問題があつた。このため、レーザー光の吸収率を上げるために、反射防止層を設けなければならず、塗布工程がさらに増えて、コストがかかる結果となる。

【0014】また、特開平9-146264号公報、特開平6-199064号公報、U.S.P. 5,339,737号公報、E.P. 0,580,393号公報、特開平6-55723号公報、E.P. 0,573,091号公報、U.S.P. 5,378,580号公報、特開平7-164773号公報、U.S.P.

5333705号公報、EP0644647号公報にも、にもレーザー光を光源として用い、感熱層の光熱変換物質としてカーボンブラックやレーザー光の波長に応じた色素を用いる直描型水なし平版印刷版原版が記載されている。

【0015】この印刷版は、インキ着肉部である画線部とインキ反発部である非画線部の画像の判別がしにくく、オリジナル画像が再現されているか確認することが困難である、また現像の終点を確認することが困難である、修正作業が困難である、いわゆる検版性が悪いという問題があった。さらに刷版画像面積読取り計を使用して印刷の際の適正なインクの供給量を調べることが困難であるという問題を有していた。

【0016】特に上記問題は、光熱変換物質にカーボンブラックを用い、現像後、画線部の感熱層が残存する場合、顕著に現れていた。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、検版性に優れた直描型水なし平版印刷版を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は下記の構成からなる。

【0019】(1) 基板上に、少なくとも感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版を用いて平版印刷版を製造する方法において、版を染色する工程を有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版の製造方法。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の染色は、直描型水なし平版印刷版原版をレーザーにより画像露光後、現像と同時に、あるいは現像の後に行われる。染色は通常染色液を用いて行われるが、この染色液は画線部を選択的に染色し、非画線部をほとんど染色しないことが必要である。ここでいう画像部とは、シリコーンゴム層を除去し露出した部分のことをいい、感熱層表面またはその下層部であるプライマー層表面または基板表面のことをいい、どの部分を染色してもよいが、好ましくは感熱層またはプライマー層を染色する。

【0021】染色液は自動現像染色機を用いて、あるいはパッド等に染色液を含ませて手現像・染色処理し直描型水なし平版印刷版を多量に処理した場合においても、該平版印刷版を汚染するようなヘドロを発生せず、泡立ちの少ない、染色濃度低下の少ない、さらに染色した後の刷版の染料移動等の色の滲みの少ない染色液であることが必要である。このような染色液としては、以下に示すような組成を有するものが挙げられる。

【0022】1) 染料

2) 水

本発明に用いられる染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料、分散染料および反応性染料等の中から1

種または2種以上ものを使用することができるが、特に水溶性の塩基性染料および酸性染料が有利に用いられる。

【0023】酸性染料としては具体的には以下のものが挙げられる。

【0024】ニトロ染料、例えばナフトール・イエロー(C. I. アシッド・イエロー1)、モノアゾ染料、例えばファースト・レッドA(C. I. アシッド・レッド88)、ジスアゾ染料、例えばナフトール・ブルーブラック(C. I. アシッド・ブラック1)、ニトロソ染料、例えばナフトール・グリーンB(C. I. アシッド・グリーン1)、トリフェニルメタン染料、例えばパテント・ブルー(C. I. アシッド・ブルー3)、ブリリアント・ミリング・グリーンB(C. I. アシッド・グリーン9)、キサンテン染料、例えばスルホ・ローダミナB(C. I. アシッド・レッド52)、アントラキノン染料、例えばアリザリン・ディレクト・ブルーA2G(C. I. アシッド・ブルー40)、アジン染料、例えばウール・ファースト・ブルーGL(C. I. アシッド・ブルー102)、キノリン染料、例えばキノリン・イエロー(C. I. アシッド・イエロー3)。

【0025】塩基性染料としては具体的には以下のものが挙げられる。

【0026】ジフェニルメタン染料、例えばオーラミンO(C. I. ベーシック・イエロー2)、トリフェニルメタン染料、例えばマゼンタ(C. I. ベーシック・バイオレット14)、メチル・バイオレット(C. I. ベーシック・バイオレット1)、マラカイト・グリーン(C. I. ベーシック・グリーン4)、チアゾール染料、例えばチオフラビンT(C. I. ベーシック・イエロー1)、キサンテン染料、例えばローダミンB(C. I. ベーシック・バイオレット10)、オキサジン染料、例えばニール・ブルー(C. I. ベーシック・ブルー12)、チアジン染料、例えばメチレン・ブルー(C. I. ベーシック・ブルー9)、アジン染料、例えばサフラニンT(C. I. ベーシック・レッド2)、アゾ染料、例えばビスマーク・ブラウンG(C. I. ベーシック・ブラウン1)、インドシアニン染料、例えばアストラフラキシンFF(C. I. ベーシック・レッド12)。

【0027】また、刷版画像面積読取り計の適合を考慮すると λ_{max} が500～700nmの吸収波長を有する染料を好ましく用いることができる。 λ_{max} は固体または溶液状態の染料を分光光度計等を用い、スペクトル比反射率、スペクトル比透過率から測定される。さらに染料は水に対する溶解度が0.01%以上のものが好ましい。0.01%以下であると染色液としての安定性、染色性が低下する。このような条件を満たす染料としては以下のものが挙げられる。

【0028】酸性染料としては、C. I. アシッド・レ

ッド51 ($\lambda_{\max} = 526\text{ nm}$)、C. I. アシッド・ブラック2 ($\lambda_{\max} = 580\text{ nm}$)、C. I. アシッド・レッド92 ($\lambda_{\max} = 586, 497\text{ nm}$)、C. I. アシッド・ブルー74 ($\lambda_{\max} = 611, 5\text{ nm}$)、C. I. アシッド・ブルー9 ($\lambda_{\max} = 631\text{ nm}$)。

【0029】塩基性染料としては、C. I. ベーシック・レッド13 ($\lambda_{\max} = 523\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・レッド1 ($\lambda_{\max} = 525, 491\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・バイオレット7 ($\lambda_{\max} = 538\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・バイオレット1 ($\lambda_{\max} = 585\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・バイオレット3 ($\lambda_{\max} = 592\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・ブルー5 ($\lambda_{\max} = 612\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・ブルー26 ($\lambda_{\max} = 615\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・ブルー7 ($\lambda_{\max} = 617\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・グリーン1 ($\lambda_{\max} = 627\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・ブルー3 ($\lambda_{\max} = 655\text{ nm}$)、C. I. ベーシック・ブルー9 ($\lambda_{\max} = 668\text{ nm}$)。

【0030】これら染料の含有量は、染色液中0.01～10重量%が好ましく、より好ましくは、0.05～5重量%である。

【0031】以上その他に更に、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類の溶媒を加えることができ、更にまた、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、染色助剤、消泡剤、カルボン酸類およびアミン類も加えることができる。

【0032】染色液温度は任意でよいが、好ましくは10～50℃であり、より好ましくは20～40℃で使用される。

【0033】また、染色処理後に版を水洗し、熱風乾燥してもよい。熱風の温度は50～150℃が最適である。

【0034】このように処理された刷版を積み重ねて保管する場合には、版面を保護するために版面に保護液を塗布したり、紙、フィルムを挿入し挟んでおいてよい。

【0035】次に直描型水なし平版印刷版原版に使用する基板について説明する。

【0036】基板としては、寸法的に安定な板状物であれば公知の金属、フィルム等のいずれも使用することができる。この様な寸法的に安定な板状物としては、従来印刷版の基板として使用されたもの等が好ましく挙げられる。かかる基板としては、紙、プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅、鉄などの金属の板、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポ

リエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが挙げられる。

【0037】これらのうち、アルミニウム板は寸法的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の基板として用いられているポリエチレンテレフタレートフィルムも好ましく使用される。

10 【0038】これら基板と感熱層の接着性を強固にするために、エッチング処理、コロナ処理、プラズマ処理などの表面処理を行うことは好ましく行われる。特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのプラスチックフィルムを基板に用いた場合は基板自体が断熱層の役割を果たすため、このような表面処理で接着性を高めることは特に好ましく行われる。

【0039】また、基板が金属などのように熱伝導が比較的高い物質を使用する場合には、接着性改良と断熱効果の目的で、基板と感熱層の間に断熱層を設けることが好ましい。このような断熱層により、感熱層が熱反応を起こす際の熱が基板へ拡散するのを防止することができる。

【0040】断熱層を設ける場合、本発明においては、次の条件を満たすことが必要である。すなわち、基板と感熱層とをよく接着し、経時において安定であること、さらに現像液、印刷時に使用する溶剤に対する耐溶剤性が高いことである。

30 【0041】このような条件を満たすものとして、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、カゼイン、ゼラチン等を含むものが挙げられる。これらの樹脂は単独であるいは二種以上混合して用いることができる。また、これらの樹脂と類似の組成物を硬化したものを使用してもよい。

【0042】これらの中では、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂等を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることが好ましい。

40 【0043】また、この断熱層中に顔料、染料等の添加剤を含有させて検版性を向上させることが好ましい。

【0044】断熱層の厚さは被覆層にして0.5～5.0g/m²が基板表面の形態欠陥を防止し化学的悪影響を遮断する効果や経済性の点から好ましく、より好ましくは1～10g/m²である。

【0045】次に感熱層について説明する。

【0046】本発明において感熱層は、少なくとも(a)光熱変換物質と(b)バインダー(c)架橋剤から構成されるものである。

【0047】まず、(a)光熱変換物質について説明す

る。

【0048】本発明の直描型水なし平版印刷版原版は、レーザー光を照射することにより画像を形成させるため、光熱変換物質を含有することが必要である。光熱変換物質としてはレーザー光を吸収するものであれば特に限定されない。この時、レーザー光の波長としては、紫外域、可視域、赤外域のどの領域の波長であってもよく、使用するレーザー光の波長に合わせた吸収域を有する光熱変換物質を適宜選択して使用するとよい。

【0049】例えばカーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、カーボングラファイト、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タンクスチンなどの金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、鉄、マグネシウム、アルミの金属粉などの添加剤を添加することが使用できる。

【0050】また上記の物質以外に、赤外線または近赤外線を吸収する染料も、光熱変換物質として好ましく使用される。

【0051】これら染料としては400 nm～1200 nmの範囲に極大吸収波長を有する全ての染料が使用できるが、好ましい染料としては、エレクトロニクス用、記録用色素であるシアニン系、フタロシアニン系、フタロシアニン金属錯体系、ナフタロシアニン系、ナフタロシアニン金属錯体系、ジチオール金属錯体系、ナフトキノン系、アントラキノン系、インドフェノール系、インドアニリン系、ビリリウム系、チオビリリウム系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、フェノキサジン系、フルオラン系、チオフルオラン系、キサンテン系、インドリルフタリド系、スピロビラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサンテン系、ビスラクトン系、フルオレノン系、モノアゾ系、ケトンイミン系、ジズアゾ系、ポリメチル系、オキサジン系、ニグロシン系、ビスアゾ系、ビスアソスチルベン系、ビスアゾオキサジアゾール系、ビスアゾフルオレノン系、ビスアゾヒドロキシペリノン系、アゾクロム錯塩系、トリスアゾトリフェニルアミン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ニトロソ系、1:2型金属錯塩系、分子間型CT系、キノリン系、キノフタロン系、フルキド系の酸性染料、塩基性染料、色素、油溶性染料や、トリフェニルメタン系ロイコ色素、カチオン染料、アゾ系分散染料、ベンゾチオビラン系スピロビラン、3,9-ジプロモアントアントロン、インダンスロン、フェノ-

ルフタレイン、スルホフタレイン、エチルバイオレット、メチルオレンジ、フルオレッセイン、メチルビオロゲン、メチレンブルー、ジムロスペタインなどが挙げられる。

【0052】これらのなかでも、エレクトロニクス用や記録用の色素で、最大吸収波長が700 nm～900 nmの範囲にある、シアニン系色素、アズレニウム系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アゾ系分散色素、ビスアソスチルベン系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、ペリレン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン金属錯体系色素、ポリメチル系色素、ジチオールニッケル錯体系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間型CT色素、ベンゾチオビラン系スピロビラン、ニグロシン染料などが好ましく使用される。

【0053】さらにこれらの染料のなかでも、モル吸光度係数の大きなものが好ましく使用される。具体的には $\epsilon = 1 \times 10^4$ 以上が好ましく、より好ましくは 1×10^5 以上である。 ϵ が 1×10^4 より小さいと、感度の向上効果が発現しにくいためである。

【0054】これらの光熱変換物質は単独でも感度の向上効果はあるが、2種以上を併用して用いることによって、さらに感度を向上させることも可能である。

【0055】これらの光熱変換物質の含有量は、全感熱層組成物に対して0.1～40重量%が好ましく、より好ましくは0.5～25重量%である。

【0056】次に(b)のバインダーについて説明する。バインダーポリマーとしては、有機溶剤に可溶でかつフィルム形成能のあるものであれば特に限定されないが、印刷版の耐刷性の観点から、該ポリマーのガラス転移温度(T_g)が20℃以下のポリマー、コポリマー、さらに好ましくはガラス転移温度が0℃以下のポリマー、コポリマーを用いることが好ましい。

【0057】バインダーポリマーの具体例としては、公知のビニルポリマー類、未加硫ゴム、ポリオキシド類(ポリエーテル類)、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類、セルロース系樹脂などが挙げられる。

【0058】これらのバインダーの含有量は、全感熱層組成物に対して5～70重量%が好ましく、より好ましくは10～50重量%である。

【0059】上記各種バインダーポリマーは単独で用いてもよいし、また数種のポリマーを混合して使用してもよい。さらに(c)に挙げられる架橋剤、シリコーンゴム層の架橋剤との反応性を有する官能基を有しているバインダーが好ましく使用される。

【0060】上記ポリマーの中でも、特に、ポリウレタン、ポリエステル、ビニル系ポリマーがバインダーポリマーとして好ましい。

【0061】次に(c)の架橋剤について説明する。感熱層は形態保持性の向上、溶剤耐性の向上、上層のシリ

コーンゴム層との接着性の向上を目的とし、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤は、ポリマー、オリゴマーを感熱層に含有させた場合、その化合物と反応させてよいし、両者ともに反応させてもよい。

【0062】このような架橋剤としては、架橋剤ハンドブック（1981年、大成社出版、山下晋三・金子東助著）に記載されているようなものがいずれも使用できる。これら架橋剤の選択は被架橋体によって好ましく選択される。架橋構造の形成に利用できる反応の具体例としては、例えば、感熱層中の水酸基とポリイソシアネート、エポキシ樹脂、ポリアミンおよびアミン誘導体、ポリカルボン酸およびカルボン酸クロライドなどのカルボン酸誘導体、金属キレート化合物との反応、不飽和基とポリチオール化合物によるエン・チオール付加、不飽和基の熱または光ラジカル重合などが挙げられる。

【0063】感熱層中に添加する量としては感熱層を形成する固形分のうち3～50重量%が好ましく、さらには10～30重量%が好ましい。添加量が3重量%未満である場合にはその効果、すなわち画像再現性向上効果が低くなり、一方30重量%よりも多い場合には感熱層の物性が低下しやすく、印刷版としては例えば耐刷性という問題が生じやすくなるためである。

【0064】更に本発明において、感熱層には、染料、酸、レベリング剤、界面活性剤、発色剤、可塑剤等を必要に応じて任意に添加してもよい。

【0065】感熱層の厚さは、被覆層にして0.1～10g/m²であると、印刷版の耐刷性や、希釈溶剤を揮散し易く生産性に優れる点で好ましく、より好ましくは1～7g/m²である。

【0066】次にシリコーンゴム層について説明する。本発明において、シリコーンゴム層としては、従来の水なし平版印刷版において使用されるシリコーンゴム組成物からなるものが挙げられる。

【0067】具体的には線状オルガノポリシロキサン（好ましくはジメチルポリシロキサン）をまばらに架橋することにより得られるものが挙げられる。

【0068】架橋方法としては、縮合型のものでも、付加型のものでもよい。

【0069】縮合型の架橋を行う際には、錫、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えばラウリン酸ジブチル錫、錫（II）オクトエート、ナフテン酸塩など、あるいは塩化白金酸のような触媒が添加される事が好ましい。

【0070】付加型シリコーンゴム層は、例えば、分子中に少なくとも2個のビニル基を有するポリオルガノシロキサンと、分子中に少なくとも3個のS i H基を有するポリオルガノシロキサンおよび白金化合物を適当な溶媒で希釈したものから形成することができる。

【0071】さらに付加型シリコーンゴム層に好ましく用いられる白金化合物としては、特に限定されないが、

白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが挙げられる。これらの中でもオレフィン配位白金が好ましい。

【0072】また、付加型シリコーンゴム層の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ（メチルビニル）シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの反応抑制剤を添加することが好ましい。

【0073】これらの組成物の他に、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）を添加してもよく、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充填剤を添加することも行われる。

【0074】さらに、本発明においてシリコーンゴム層は上記組成物の他にシランカップリング剤を含有することが好ましい。

【0075】これらシランカップリング剤は、シリコーンゴム層組成物の固形分に対し、0.1～5重量%の比率で使用することが好ましく、更に好ましくは0.5～3重量%である。

【0076】これらシリコーンゴム層の膜厚は0.5～20g/m²が好ましく、さらに好ましくは0.5～5g/m²である。膜厚が0.5g/m²よりも小さい場合には印刷版のインキ反撥性が低下する傾向があり、20g/m²よりも大きい場合には経済的見地から不利であるばかりでなく、インキマイレージが悪くなるという問題がある。

【0077】次に、本発明における直描型水なし平版印刷版原版の製造方法および製版方法について説明する。

【0078】必要に応じて各種処理を施された基板上に、通常のコーティングあるいはホエラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じて断熱層組成物を塗布し加熱により溶媒を揮散させ、さらに熱や光の作用で硬化させた後、感熱層組成物を塗布し加熱による溶媒の揮散と必要に応じて熱や光の作用での硬化を行う。この後、シリコーンゴム組成物を塗布し50～150℃の温度で数分間熱処理してシリコーンゴム層を得る。

【0079】このようにして得られた版には、シリコーンゴム層を保護する目的で保護フィルムをラミネートするかあるいは保護層を形成してもよい。

【0080】それ故、保護フィルムとしてはレーザー光の照射を妨げることのないものが好ましい。このようなカバーフィルムの種類としては、ポリエチルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルムなどが挙げられる。

【0081】このようにして得られた直描型水なし平版

印刷版原版を、保護フィルムを剥離してから、あるいは好ましくは保護フィルム上からレーザー光で画像状に露光する。

【0082】本発明の製版露光工程で用いられるレーザー光源としては、発光波長領域が300 nm～1500 nmの範囲にあるものが用いられる。すなわち、アルゴンイオン、クリプトンイオン、ヘリウム-ネオン、ヘリウム-カドミウム、ルビー、ガラス、YAG、チタンサファイア、色素、窒素、金属蒸気、エキシマ、自由電子、半導体などの各種レーザーが使用される。

【0083】これらの中でも本発明の印刷版原版を製版する目的から、近赤外領域付近に発光波長領域が存在する半導体レーザーが好ましく、特に高出力半導体レーザーが好ましく用いられる。

【0084】現像方法としては、水または有機溶剤の存在もしくは非存在下での摩擦処理により行われる。あるいは、保護フィルムを剥離することによって印刷版上に

プライマー層組成

(a) ポリウレタン樹脂 (サンブレンLQ-T1331、三洋化成工業(株)製
)

(b) ブロックドイシシアネート (タケネートB830、武田薬品(株)製)

90重量部

(c) エポキシ・フェノール・尿素樹脂 (SJ9372、関西ペイント(株)製
)

35重量部

(d) 酸化チタン
(e) ジメチルホルムアミド。

8重量部

10重量部

900重量部

続いてこの上に下記の感熱層組成物をバーコーターを用いて塗布し、110°Cで2分間乾燥し、膜厚1 g/m² 30

の感熱層を設けた。

感熱層組成

(a) IR-820 (B) (日本化薬(株)製、ポリメチル系色素)	5重量部
(b) アルミアセチルアセトナート	30重量部
(c) フェノールノボラック樹脂	60重量部
(d) ポリウレタン樹脂	20重量部
(e) デナコールEX512 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセ化成工業(株)製)	5重量部
(f) テトラヒドロフラン	60重量部
(g) ジメチルホルムアミド	20重量部
(h) メチルイソブチルケトン	20重量部

続いてこの上に下記の組成を有するシリコーンゴム層組成物をバーコーターを用いて塗布し、露点30°C、125°Cで2分間湿熱硬化乾燥し、膜厚2 g/m²のシリコ

ーンゴム層を設けた。

【0089】

シリコーンゴム層組成

(a) ポリジメチルシロキサン (分子量約25,000、末端水酸基)	100重量部
(b) ビニルトリ (メチルエチルケトオキシム) シラン	10重量部
(c) “アイソパーE” (エクソン化学(株)製)	900重量部

上記のようにして得られた積層板に、厚さ8 μmのポリエステルフィルム“ルミラー”(東レ(株)製)をカレ 50

ンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

パターンを形成する、いわゆる剥離現像によっても印刷版を作成することも可能である。また、現像は、特開昭63-163357号公報に記載されているような自動現像機を用い、上記の現像液で版面を前処理した後に水道水などでシャワーしながら回転ブラシで版面を擦ることによって行うことも好ましい。

【0085】上記の現像液に代えて、温水や水蒸気を版面に噴射することによっても現像が可能である。

【0086】

10 【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0087】実施例1

厚さ0.15 mmの脱脂したアルミ板上に下記の組成からなるプライマー液をバーコーターを用いて塗布し、180°Cで2分間乾燥し、膜厚4 g/m²のプライマー層を塗布した。

【0088】

【0090】この後、この印刷版原版の“ルミラー”を剥離し、X-Yテーブルに装着した半導体レーザー(O P C - A 0 0 1 - m m m - F C、出力0.75W、波長780nm、OPTO POWER CORPORATION製)を用いて、ビーム直径20μm、露光時間10μs、レーザー出力250mWでパルス露光を行つ

前処理液組成

(a) ポリプロピレングリコール(分子量200)
(b) 水

現像工程を終えた版は検版性が悪く、画線部、非画線部の濃度差が明確でなかった。そこで版を下記染色液で染色処理した。該染色処理方法は25℃の染色液の入ったバットに版を10秒浸漬した後、水洗し乾燥した。染色濃度をマクベス反射濃度計RD514で測定した結果、

染色液組成

(a) クリスタルバイオレット(C. I. ベーシック・バイオレット3、保土ヶ谷化学工業(株)製、 $\lambda_{max} = 592\text{nm}$)
部
(b) 純水
部

実施例2

実施例1のレーザー照射後の版を、TWL-1160(東レ(株)製、水なし平板印刷版の自動現像染色機)を用いて60cm/minの速度で現像を行つた。ここ

(a) ポリプロピレングリコール(分子量200)
(b) 水

また、現像液としては水を用い液温は25℃とした。染色液としては、実施例1の染色液と同じものを使用し、液温は25℃とした。

【0095】自動現像染色機で染色された刷版の染色濃度をマクベス反射濃度計RD514で測定した結果、画線部、非画線部の濃度差が1.1であり、検版性に優れた刷版を得られ、現像が確実にできていることを確認で

染色液組成

(a) Aizen Victoria Pure Blue BOH(C. I. ベーシック・ブルー7、保土ヶ谷化学工業(株)製、 $\lambda_{max} = 617\text{nm}$)
(b) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
(c) KS-502(信越化学工業(株)製、消泡剤)
(d) 純水

実施例4実施例2の染色液を下記の染色液に変更した以外は実施例1と同様にして製版した。その結果、画線部、非画線部の濃度差が1.15であり、検版性に優れ

染色液組成

(a) Aizen Methyl Violet Pure Special(C. I. ベーシック・バイオレット1、保土ヶ谷化学工業(株)製、 $\lambda_{max} = 585\text{nm}$)
(b) 2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム
(c) プチルカルビトール
(d) KS-502(信越化学工業(株)製、消泡剤)
(e) 純水

実施例5

た。

【0091】統いて上記露光済みの版を、下記組成を有する前処理液に浸漬(40℃、60秒)後、水を湿した木綿布で擦ることにより、露光部のシリコーンゴム層を除去し現像を終了した。

【0092】

9.5重量部
5重量部

10 画線部、非画線部の濃度差が1.1であり、検版性に優れた刷版を得られ、現像が確実にできていることを確認できた。

【0093】

9.9.9重量

で前処理液としては、液温は40℃で以下の組成を有する液を用いた。

【0094】

9.5重量部
5重量部

きた。

【0096】実施例3実施例2の染色液を下記の染色液に変更した以外は実施例1と同様にして製版した。その結果、画線部、非画線部の濃度差が1.0であり、検版性に優れた刷版が得られ、現像が確実にできていることを確認できた。

【0097】

40 た刷版が得られ、現像が確実にできていることを確認できた。

【0098】

50 実施例2の染色液を下記の染色液に変更した以外は実施

例1と同様にして製版した。その結果、画線部、非画線部の濃度差が0.9であり、検版性に優れた刷版が得られ

れ、現像が確実にできていることを確認できた。

【0099】

染色液組成

(a) Aizen Victoria Pure Blue BOH (C. I. ベーシック・ブルー7、保土ヶ谷化学工業(株)製、 $\lambda_{max} = 617\text{nm}$)	0.1重量部
(b) ノイゲンEA112 (第一工業製薬(株)製、ノニオン性界面活性剤)	1.0重量部
(c) プチルカルビトール	5重量部
(d) KS-502 (信越化学工業(株)製、消泡剤)	0.01重量部
(e) 純水	93.89重量部

実施例6

実施例2の染色液を下記の染色液に変更した以外は実施例1と同様にして製版した。その結果、画線部、非画線

部の濃度差が0.9であり、検版性に優れた刷版が得られ、現像が確実にできていることを確認できた。

【0100】

染色液組成

(a) C. I. アシッド・レッド51 ($\lambda_{max} = 526\text{nm}$)	0.1重量部
(b) ノイゲンEA112 (第一工業製薬(株)製、ノニオン性界面活性剤)	1.0重量部
(c) プチルカルビトール	5重量部
(d) KS-502 (信越化学工業(株)製、消泡剤)	0.01重量部
(e) 純水	93.89重量部

実施例7

実施例1のレーザー照射後の版を下記の組成を有する現像・染色液を湿した木綿布で版を擦り、現像と染色処理を同時に行つた。染色濃度をマクベス反射濃度計RD5

14で測定した結果、画線部と非画線部の濃度差が1.1であり、検版性に優れた刷版が得られ、現像が確実にできていることを確認できた。

【0101】

現像・染色液組成

(a) Aizen Victoria Pure Blue BOH (C. I. ベーシック・ブルー7、保土ヶ谷化学工業(株)製、 $\lambda_{max} = 617\text{nm}$)	0.1重量部
(b) ノイゲンEA112 (第一工業製薬(株)製、ノニオン性界面活性剤)	1.0重量部
(c) プチルカルビトール	5重量部
(d) ジエチレングリコールモノ2エチルヘキシルエーテル	20重量部
(d) KS-502 (信越化学工業(株)製、消泡剤)	0.01重量部
(e) 純水	75重量部

【0102】

【発明の効果】本発明は、染色工程を得ることで検版性に優れた直描型水なし平版印刷版が得ることができる。

LAID-OPEN PATENT GAZETTE

Laid-open No. 1999-227353 (JP11-227353A)

Laid-open Date: August 24, 1999

Int. Cl. No. B41N 1/14

B41C 1/055

G03F 7/00

Examination: Unrequested

Application No. 1998-36192

Filing Date: February 18, 1998

Applicant: Toray Industries, Inc.

2-2-1, Nihonbashi-muromachi, Chuo-ku, Tokyo

Inventor: Koichi Fujimaru

C/o Toray Industries, Inc.

1-1-1, Sonoyama, Otsu City, Shiga Pref.

Inventor: Kazuki Goto

C/o Toray Industries, Inc.

1-1-1, Sonoyama, Otsu City, Shiga Pref.

[Title of the invention] Method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate

[Abstract]

[Problem to be solved] To obtain a directly imageable waterless planographic printing plate excellent in proofing property

[Solution] A method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate, from a directly imageable waterless planographic printing plate precursor, in which at least a heat sensitive layer and a silicone rubber layer are laminated in this order on a substrate, comprising the step of dyeing the precursor destined to be a printing plate.

[Claims]

[Claim 1] A method for producing a directly imageable waterless

planographic printing plate, from a directly imageable waterless planographic printing plate precursor, in which at least a heat sensitive layer and a silicone rubber layer are laminated in this order on a substrate, comprising the step of dyeing the precursor destined to be a printing plate.

[Claim 2] A method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate, according to claim 1, wherein after said directly imageable waterless planographic printing plate precursor has been developed, the image area is dyed.

[Claim 3] A method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate, according to claim 1 or 2, wherein the density difference between the image area and the non-image area is 0.5 or more.

[Claim 4] A method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate, according to any one of claims 1 through 3, wherein a dye having an absorption wavelength of at least $\lambda_{max} = 500$ to 700 nm is used for dyeing.

[Claim 5] A method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate, according to any one of claims 1 through 4, wherein a dye having a solubility in water of 0.01% or more is used for dyeing.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical field of the invention] The present invention relates to a method for producing a waterless planographic printing plate that allows printing without using dampening water. Especially it relates to a method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate that can be obtained by a direct process using a laser beam.

[0002]

[Prior art] The so-called direct process, in which an offset printing plate is produced directly from an original without using a plate making film, begins to be used also in such fields as general offset printing and gravure printing, as well as in the small-scale printing industry, since they have such features as the simplicity liberated from any skill, the speediness in allowing a printing plate to be obtained in a short time, and rationality in allowing selection from various systems for adaptation to desired quality and cost.

[0003] Especially recently the rapid progress in output systems such as pre-press systems, image setters, and laser printers encourages the development of various novel types of planographic printing materials.

[0004] The methods for producing these planographic printing plates can be classified into methods of irradiating with a laser beam, methods of using a thermal head for writing, methods of applying a voltage partially using pin electrodes, methods of forming an ink repellent layer or an ink acceptable layer using an ink jet, etc. Among them, methods of using a laser beam are superior to other techniques in resolution and process speed, and many methods are available.

[0005] The planographic printing plates obtained using a laser beam can be further classified into two types; photon mode type using a photo reaction and heat mode type, in which light-to-heat conversion is made for causing a thermal reaction.

[0006] The photon mode type includes the following:

- (1) Highly sensitive presensitized plates using a photopolymer
- (2) Electrophotographic planographic plates using an organic photoconductor and zinc oxide
- (3) Silver salt process planographic plates

(4) Silver salt composite process planographic plates

(5) Directly imageable masters

The heat mode type includes the following:

(6) Thermal destructive process planographic plates

[0007] However, the technique of (1) needs a large apparatus since mainly an argon ion laser is used as the laser beam source. Furthermore, since the printing plates are also made of a highly sensitive photopolymer, the plates must be carefully handled and are also disadvantageously low in storage stability.

[0008] The electrophotographic planographic printing plates of (2) have an advantage that they can be handled in daylight, but since the dark decay of the photosensitive layer becomes larger in 2 to 5 minutes after charging, exposure and development must be accomplished in a short time period after charging. So, it is difficult to deliver a large size at a high revolving power.

[0009] For the silver salt process of (3), printing plates suitable for lasers with various wavelengths are proposed, but the waste silver solution poses a problem. Furthermore, there is another problem that the printing plates must be handled carefully since they are highly sensitive.

[0010] For the silver salt composite process planographic plates of (4), a highly sensitive silver halide emulsion layer on a photosensitive layer is exposed and developed using an argon ion laser, and subsequently it is masked for further exposure and development using ultraviolet light. However, these printing plates have a problem that the processing of them is complicated since exposure and development must be carried out twice.

[0011] For the directly imageable masters of (5), the image is not directly written on the printing plate using a laser. In this technique, a toner image formed by means of a laser printer is

transferred as an ink acceptable area onto the printing plate. However, this technique is inferior to the other techniques in view of the resolution of the printing plate.

[0012] Compared with the above-mentioned photon mode type, the thermal destructive process of (6) has an advantage that the printing plates can be handled in daylight, and its usefulness is being reviewed recently because of the rapid progress in the delivered energy of the semiconductor laser used as a light source.

[0013] For example, USP 5379698 describes a directly imageable planographic printing plate using a thin metallic film as a heat sensitive layer, but it has a problem that the sensitivity of the printing plate is poor since the thin metallic layer per se reflects the laser beam. For this reason, to raise the laser beam absorption rate, a reflection preventive layer must be provided to add another coating step, raising the cost.

[0014] Furthermore, JP9-146264A, JP6-199064A, USP 5339737, EPO 580393, JP6-55723A, EPO 573091, USP 5378580, JP7-164773A, USP 5333705, and EPO 644647 respectively describe a directly imageable waterless planographic printing plate precursor using a laser beam as the light source and using carbon black or a dye suitable for the wavelength of the laser beam as the light-to-heat converting material of the heat sensitive layer.

[0015] These printing plates have such problems that the image area as the ink acceptable area and the non-image area as the ink repellent area are hard to distinguish, making it difficult to confirm whether or not that the original image is reproduced, that it is difficult to confirm the end point of development, that repair work is difficult, and that the plate checking property is poor. There is also a further other problem that it is difficult to examine the adequate amount of ink supply in printing using a printing plate

image area meter.

[0016] The above problems are remarkably revealed in the case where carbon black is used as the light-to-heat converting material and where the heat sensitive layer remains in the image area after completion of development.

[0017]

[Problem to be solved by the invention] The present invention provides a directly imageable waterless planographic printing plate excellent in plate checking property.

[0018]

[Means for solving the problem] To achieve said object, this invention has the following constitution.

[0019] (1) A method for producing a directly imageable waterless planographic printing plate, from a directly imageable waterless planographic printing plate precursor, in which at least a heat sensitive layer and a silicone rubber layer are laminated in this order on a substrate, comprising the step of dyeing the precursor destined to be a printing plate.

[0020]

[Description of the Embodiments] The dyeing of this invention is carried out during development after imagewise exposing the directly imageable waterless planographic printing plate precursor using a laser, or after completion of development. Dyeing is usually carried out using a dyeing solution, and it is necessary that the dyeing solution can selectively dye the image area but can little dye the non-image area. The image area in this case refers to the area exposed after removing the silicone rubber layer, i.e., the surface of the heat sensitive layer or the surface of the underlying primer layer or substrate. Any of these surfaces can be dyed, but it is preferred that the heat sensitive layer or the primer layer

is dyed.

[0021] The dyeing solution must have the following properties. That is, even in the case where numerous directly imageable waterless planographic printing plates are processed automatically using an automatic developing and dyeing machine or manually developed and dyed using a pad or the like impregnated with the dyeing solution, the dyeing solution must not generate such a sludge as to contaminate the planographic printing plates, must form few bubbles, must be less in the decrease of dye content, and must little allow the dyed printing plates to ooze a color due to dye migration, etc. The dyeing solution can have the following composition.

[0022] 1) Dye

2) Water

As the dye used in this invention, one or more selected from basic dyes, acid dyes, direct dyes, disperse dyes, reactive dyes, and the like can be used. Especially water-soluble basic dyes and acid dyes can be advantageously used.

[0023] Examples of the acid dyes include the following.

[0024] Nitro dyes such as Naphthol Yellow (C. I. Acid Yellow 1), monoazo dyes such as Fast Red A (C. I. Acid Red 88), disazo dyes such as Naphthol Blue Black (C. I. Acid Black 1), nitroso dyes such as Naphthol Green B (C. I. Acid Green 1), triphenylmethane dyes such as Patent Blue (C. I. Acid Blue 3), and Brilliant Milling Green B (C. I. Acid Green 9), xanthene dyes such as Sulfo Rhodamine B (C. I. Acid Red 52), anthraquinone dyes such as Alizarine Direct Blue A2G (C. I. Acid Blue 40), azine dyes such as Wool Fast Blue GL (C. I. Acid Blue 102), quinoline dyes such as Quinoline Yellow (C. I. Acid Yellow 3).

[0025] Examples of basic dyes include the following.

[0026] Diphenylmethane dyes such as Auramine O (C. I. Basic Yellow

2), triphenylmethane dyes such as Magenta (C. I. Basic Violet 14) Methyl Violet (C. I. Basic Violet 1), and Malachite Green (C. I. Basic Green 4), thiazole dyes such as Thioflavine T (C. I. Basic Yellow 1), xanthene dyes such as Rhodamine B (C. I. Basic Violet 10), oxazine dyes such as Nile Blue (C. I. Basic Blue 12), thiazine dyes such as Methylene Blue B (C. I. Basic Blue 9), azine dyes such as Safranine T (C. I. Basic Red 2), azo dyes such as Bismarck Brown G (C. I. Basic Brown 1), indocyanine dyes such as Astrafraxin FF (C. I. Basic Red 12).

[0027] Furthermore, considering the adaptability to a printing plate image area meter, a dye with an absorption wavelength of λ_{max} = 500 to 700 can be preferably used. λ_{max} can be obtained by measuring the spectral specific reflectance and spectral specific transmittance of a dye as a solid or solution using, for example, a spectrophotometer. Moreover, it is preferred that the dye has a solubility in water of 0.01% or more. If the solubility is less than 0.01%, the dyeing solution declines in stability and dyeability. Examples of the dye satisfying these conditions include the following.

[0028] Acid dyes such as C. I. Acid Red 51 (λ_{max} = 526 nm), C. I. Acid Black 2 (λ_{max} = 580 nm), C. I. Acid Red 92 (λ_{max} = 586, 497 nm), C. I. Acid Blue 74 (λ_{max} = 611.5 nm), and C. I. Acid Blue 9 (λ_{max} = 631 nm).

[0029] Basic dyes such as C. I. Basic Red 13 (λ_{max} = 523 nm), C. I. Basic Red 1 (λ_{max} = 525, 491 nm), C. I. Basic Violet 7 (λ_{max} = 538 nm), C. I. Basic Violet 1 (λ_{max} = 585 nm), C. I. Basic Violet 3 (λ_{max} = 592 nm), C. I. Basic Blue 5 (λ_{max} = 612 nm), C. I. Basic Blue 26 (λ_{max} = 615 nm), C. I. Basic Blue 7 (λ_{max} = 617 nm), C. I. Basic Green 1 (λ_{max} = 627 nm), C. I. Basic Blue 3 (λ_{max} = 655 nm), and C. I. Basic Blue 9 (λ_{max} = 668 nm).

[0030] It is preferred that the dye content in the dyeing solution is in a range of 0.01 to 10 wt%. A more preferred range is 0.05 to 5 wt%.

[0031] In addition to the dye, the dyeing solution can further contain a solvent such as a hydrocarbon, alcohol, ketone, ether or ester, and still further can contain an anionic surfactant, cationic surfactant, nonionic surfactant or amphoteric surfactant, dyeing auxiliary, defoaming agent, carboxylic acid and amine.

[0032] The temperature of the dyeing solution can be decided as desired. A preferred range is 10 to 50°C, and a more preferred range is 20 to 40°C.

[0033] Furthermore, the dyed plate can be washed with water and dried in hot air. The suitable temperature of the hot air is in a range of 50 to 150°C.

[0034] In the case where the plates treated like this are stacked, each plate surface can be coated with a protective solution, or paper or a film can be inserted between the respective plates for protection.

[0035] The substrate used for the directly imageable planographic printing plate precursor is described below.

[0036] The substrate used can be any publicly known metallic sheet or film or the like if it is a dimensionally stable sheet or film. Examples of the dimensionally stable sheet or film include those used as substrates of conventional printing plates, for example, paper, paper having a plastic material (polyethylene, polypropylene, polystyrene or the like) laminated, a metallic sheet of aluminum (including an aluminum alloy), zinc, copper, iron or the like, a plastic film of cellulose acetate, polyethylene terephthalate, polyethylene, polyester, polyamide, polyimide, polystyrene, polypropylene, polycarbonate, polyvinyl acetal or the like, paper

or a plastic film having any of said metals laminated or vapor-deposited, etc.

[0037] Among them, an aluminum sheet is especially preferred, since it is dimensionally very stable and low-priced. Furthermore, a polyethylene terephthalate film used as a substrate for small-scale printing can also be preferably used.

[0038] For stronger adhesion between the substrate and the heat sensitive layer, it is preferred to apply surface treatment such as etching treatment, corona treatment or plasma treatment. Especially in the case where a plastic film of polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate or the like is used, such surface treatment for improving the adhesiveness is especially preferred since the substrate per se acts as a heat insulating layer.

[0039] Furthermore, in the case where the substrate is made of a material with relatively high thermal conduction such as a metal, it is preferred to provide a heat insulating layer between the substrate and the heat sensitive layer for the purposes of improving adhesiveness and achieving a heat insulation effect. The heat insulating layer can prevent that the heat caused because of the thermal reaction of the heat sensitive layer is diffused into the substrate.

[0040] In the case where the heat insulating layer is provided, it must satisfy the following conditions in this invention. That is, it must well adhere to the substrate and the heat sensitive layer, must remain stable over time, and must be high in solvent resistance against the solvents used in the developer and during printing.

[0041] The materials of the heat insulating layer satisfying these conditions include those containing an epoxy resin, polyurethane resin, phenol resin, acrylic resin, alkyd resin, polyester resin,

polyamide resin, urea resin, polyvinyl butyral resin, casein, gelatin, etc. Any one of these resins can be used, or two or more of them can also be used as a mixture. A composition similar to any of these resins as hardened can also be used.

[0042] Among them, it is preferred to use any one or more as a mixture of polyurethane resin, polyester resin, acrylic resin, epoxy resin, urea resin and the like.

[0043] Furthermore, it is preferred to let the heat insulating layer contain an additive such as a pigment or dye, for improving the plate checking property.

[0044] It is preferred that the thickness of the heat insulating layer is in a range of 0.5 to 50 g/m², in view of preventing the shape defects of the substrate surface, preventing chemical adverse effects and enhancing the economic efficiency. A more preferred range is 1 to 10 g/m².

[0045] The heat sensitive layer is described below.

[0046] The heat sensitive layer of this invention consists at least of (a) a light-to-heat converting material, (b) a binder and (c) a crosslinking agent.

[0047] First of all, the light-to-heat converting material (a) is described.

[0048] In order that the directly imageable waterless planographic printing plate precursor of this invention can be irradiated with a laser beam, to form an image, it is necessary that the heat sensitive layer contains a light-to-heat converting material. The light-to-heat converting material is not especially limited, if it can absorb a laser beam. In this case, the wavelength of the laser beam can be in any of ultraviolet region, visible region, infrared region, etc. It is desirable to adequately select a light-to-heat converting material having an absorption region

suitable for the wavelength of the laser used.

[0049] Examples of the light-to-heat converting materials include black pigments such as carbon black, aniline black and cyanine black, green pigments such as phthalocyanine and naphthalocyanine based pigments, carbon graphite, diamine based metal complexes, dithiol based metal complexes, phenolthiol based metal complexes, mercaptophenol based metal complexes, crystal water-containing inorganic compounds, copper sulfate, chromium sulfide, silicate compounds, metal oxides such as titanium oxide, vanadium oxide, manganese oxide, iron oxide, cobalt oxide and tungsten oxide, hydroxides and sulfates of these metals, metal powders of bismuth, iron, magnesium and aluminum, etc.

[0050] In addition to the above-mentioned substances, dyes capable of absorbing infrared light or near infrared light can also be preferably used as light-to-heat converting materials.

[0051] As these dyes, all the dyes with the maximum absorption wavelength in a range of 400 nm to 1200 nm can be used. Preferred dyes include acid dyes, basic dyes, pigments, and oil soluble dyes for electronics and recording, particularly coloring elements based on cyanine, phthalocyanine, phthalocyanine metal complex, naphthalocyanine, naphthalocyanine metal complex, dithiol metal complex, naphthoquinone, anthraquinone, indophenol, indoaniline, pyrylium, thiopyrylium, squalilium, croconium, diphenylmethane, triphenylmethane, triphenylmethane-phthalide, triallylmethane, phenothiazine, phenoxazine, fluoran, thiofluoran, xanthene, indolylphthalide, spiropyran, azaphthalide, chromenopyrazole, leucoauramine, rhodamine lactam, quinazoline, diazaxanthene, bislactone, fluorenone, monoazo, ketone imine, disazo, polymethine, oxazine, nigrosine, bisazo, bisazostilbene, bisazooxadiazole, bisazofluorenone, bisazohydroxyperinone, azochromium complex salt,

triazotriphenylamine, Thioindigo, nitroso, 1:2 metal complex salt, intermolecular CT, quinoline, quinophthalone, and fulgide, and furthermore triphenylmethane based leuco-pigments, cationic dyes, azo disperse dyes, benzothiopyran based spiropyran, 3,9-dibromoanthanthrone, indanthrone, phenolphthalein, sulfophthalein, ethyl violet, methyl orange, fluorescein, methylviologen, methylene blue, Dimroth betaine, etc.

[0052] Among them, it is preferred to use coloring elements for electronics and recording, having a maximum absorption wavelength of 700 nm to 900 nm, such as cyanine based coloring elements, azulenium based coloring elements, squalilium based coloring elements, croconium based coloring elements, azo based disperse coloring elements, bisazostilbene based coloring elements, naphthoquinone based coloring elements, anthraquinone based coloring elements, perylene based coloring elements, phthalocyanine based coloring elements, naphthalocyanine metal complex based coloring elements, polymethine based coloring elements, dithiol nickel complex based coloring elements, indoaniline metal complex coloring elements, intermolecular CT coloring elements, benzothiopyran based spiropyran, nigrosine dyes, etc.

[0053] Among these dyes, those with a large molar extinction coefficient can be preferably used. Specifically those of $\epsilon = 1 \times 10^4$ or more are preferred, and those of $\epsilon = 1 \times 10^5$ are more preferred. If ϵ is smaller than 1×10^4 , it is difficult to achieve the effect of improving the sensitivity.

[0054] Any one of these light-to-heat converting materials can be used to obtain the effect of improving the sensitivity. However, if two or more of them are used together, the sensitivity can be further improved.

[0055] It is preferred that the light-to-heat converting material content is in a range of 0.1 to 40 wt% based on the weight of the entire heat sensitive layer composition. A more preferred range is 0.5 to 25 wt%.

[0056] The binder (b) is described below. The binder polymer is not especially limited if it is soluble in organic solvents and can form a film. However, in view of the printing durability of the printing plate, it is preferred that a homopolymer or copolymer with a glass transition temperature (Tg) of 20°C or lower is preferred, and a homopolymer or copolymer with a glass transition temperature of 0°C or lower is more preferred.

[0057] Examples of the binder polymer include publicly known vinyl polymers, unvulcanized rubber, polyoxides (polyethers), polyesters, polyurethanes, polyamides, cellulose based resins, etc.

[0058] It is preferred that the binder content is in a range of 5 to 70 wt% based on the weight of the entire heat sensitive layer composition. A more preferred range is 10 to 50 wt%.

[0059] Any one of the above-mentioned binders can be used, or several polymers can also be used as a mixture. A binder with functional groups reactive with the crosslinking agent (c) and the crosslinking agent of the silicone rubber layer can be preferably used.

[0060] Among the above-mentioned polymers, especially a polyurethane, polyester or vinyl based polymer is preferred as the binder polymer.

[0061] The crosslinking agent (c) is described below. It is preferred that the heat sensitive layer contains a crosslinking agent for the purpose of improving the shape integrity, solvent resistance and the adhesion to the overlying silicone rubber layer. In the case where the heat sensitive layer contains a polymer and

an oligomer, the crosslinking agent can react with the polymer and/or the oligomer.

[0062] The crosslinking agent can be selected from those enumerated in "Handbook on Crosslinking Agents" (Shinzo Yamashita and Tosuke Kaneko, Taisei Shuppan, 1981). It is preferred that the crosslinking agent is selected to suit the material to be crosslinked. Examples of the reaction that can be used for forming the crosslinked structure include the reaction between the hydroxyl groups in the heat sensitive layer and a polyisocyanate, epoxy resin, polyamine, amine derivative, polycarboxylic acid, carboxylic acid derivative such as carboxylic acid chloride, or metal chelate compound, ene-thiol addition by unsaturated groups and a polythiol compound, thermal or photo radical polymerization of unsaturated groups, etc.

[0063] It is preferred that the amount of the crosslinking agent added to the heat sensitive layer is in a range of 3 to 50 wt% based on the solid content forming the heat sensitive layer. A more preferred range is 10 to 30 wt%. If the amount is less than 3 wt%, the image reproducibility improving effect becomes low. If the amount is more than 30 wt% on the other hand, the physical properties of the heat sensitive layer are likely to decline, and as a printing plate, for example, printing durability is likely to decline.

[0064] Furthermore, in this invention, the heat sensitive layer can contain, as required, a dye, acid, leveling agent, surfactant, coupler, plasticizer, etc.

[0065] It is preferred that the thickness of the heat sensitive layer is in a range of 0.1 to 10 g/m² as a covering layer, in view of the printing durability of the printing plate, the likelihood of the diluting solvent to vaporize, and excellent productivity. A more preferred range is 1 to 7 g/m².

[0066] The silicone rubber layer is described below. In this invention, the silicone rubber layer can be formed from any silicone rubber composition used in the conventional waterless planographic printing plates.

[0067] Particularly, the silicone rubber layer can be obtained by sparsely crosslinking a linear organopolysiloxane (preferably dimethylpolysiloxane).

[0068] The crosslinking method can be either of condensation type or addition type.

[0069] In the case of condensation type crosslinking, it is preferred to add a metal carboxylate of tin, zinc, lead, calcium, manganese or the like, such as dibutyltin laurate, tin (II) octoate or naphthenate, or chloroplatinic acid as a catalyst.

[0070] An addition type silicone rubber layer can be formed from a solution obtained by diluting a polyorganosiloxane having at least two vinyl groups in the molecule, a polyorganosiloxane having at least three SiH groups in the molecule and a platinum compound using an adequate solvent.

[0071] Furthermore, the platinum compound preferably used in the addition type silicone rubber layer is not especially limited, but can be selected from platinum, platinum chloride, chloroplatinic acid, olefin-coordinated platinum, etc. Among them, an olefin-coordinated platinum is preferred.

[0072] Furthermore, for the purpose of controlling the curing rate of the addition type silicone rubber layer, it is preferred to add a reaction inhibitor such as a vinyl group-containing organopolysiloxane (e.g. tetracyclo(methylvinyl) siloxane), carbon-carbon triple bond-containing alcohol, acetone, methyl ethyl ketone, methanol, ethanol or propylene glycol monomethyl ether.

[0073] The above-mentioned compositions can also contain a hydroxyl group-containing organopolysiloxane or hydrolysable functional group-containing silane (or siloxanes) used as a composition of the condensation type silicone rubber layer. Furthermore, for the purpose of improving the rubber strength, a publicly known filler such as silica can also be added.

[0074] Moreover, in this invention, it is preferred that the above-mentioned composition of the silicone rubber layer further contains a silane coupling agent.

[0075] It is preferred that the silane coupling agent content is in a range of 0.1 to 5 wt% based on the solid content of the silicone rubber layer composition. A more preferred range is 0.5 to 3 wt%.

[0076] It is preferred that the thickness of the silicone rubber layer is in a range of 0.5 to 20 g/m². A more preferred range is 0.5 to 5 g/m². If the thickness is less than 0.5 g/m², the ink repellency of the printing plate tends to decline. If the thickness is more than 20 g/m², an economic disadvantage is inevitable, and the ink mileage becomes short disadvantageously.

[0077] The method for producing the directly imageable waterless planographic printing plate precursor, and the plate making method in this invention are described below.

[0078] A substrate treated as required with any of various techniques is coated with, as required, a heat insulating layer composition using an ordinary rotary coating apparatus such as a coater or whirler, heated to vaporize the solvent, further cured by means of heat or light action, coated with a heat sensitive layer composition, heated to vaporize the solvent, and, as required, cured by means of heat or light action. Then, the laminate is coated with a silicone rubber composition and heat-treated at 50 to 150°C for several minutes, to form a silicone rubber layer.

[0079] The plate obtained like this can have a protective film laminated or a protective layer formed, for the purpose of protecting the silicone rubber layer.

[0080] Therefore, it is preferred that the protective film does not disturb the irradiation with a laser beam. Examples of the covering film include a polyester film, polypropylene film, polyvinyl alcohol film, saponified ethylene vinyl acetate copolymer film or polyvinylidene chloride film, etc.

[0081] From the directly imageable waterless planographic printing plate precursor obtained like this, the protective film is removed, or preferably the plate is exposed imagewise to a laser beam through the protective film.

[0082] The emitted light wavelength range of the laser beam source used for the exposure in the process of this invention is in a range of 300 nm to 1500 nm. That is, any various lasers such as argon ion laser, krypton ion laser, helium-neon layer, helium-cadmium laser, ruby laser, glass laser, YAG laser, titanium sapphire laser, dye laser, nitrogen laser, metal vapor laser, excimer laser, free electron laser and semiconductor laser can be used.

[0083] Among them, for the purpose of making a printing plate from the printing plate precursor of this invention, a semiconductor laser with the emitted light wavelength range near the near infrared region is preferred. Especially a high-energy semiconductor laser can be preferably used.

[0084] The development is carried out by means of abrasion treatment in the presence or absence of water or an organic solvent. As another method, the so-called peel-apart development, in which the protective film is peeled for forming a pattern on the printing plate, can also be used to produce a printing plate. As a further other method of development, it is also preferred to use an automatic

processor as described in JP63-163357A, for pre-treating the plate surface with said developer and rubbing the plate surface with a rotary brush while showering with tap water, etc.

[0085] Spraying hot water or water vapor to the plate surface instead of using the above-mentioned developer also allows development.

[0086]

[Examples] This invention is described below in reference to examples, but is not limited thereto or thereby.

[0087] Example 1

A degreased 0.15 mm thick aluminum sheet was coated with a primer solution with the following composition using a bar coater, and dried at 180°C for 2 minutes, to form a 4 g/m² thick primer layer.

[0088]

Primer layer composition

(a) Polyurethane resin (Sanprene LQ-T1331 produced by Sanyo Chemical Industries Ltd.) 90 parts by weight

(b) Blocked isocyanate (Takenate B830 produced by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 35 parts by weight

(c) Epoxy-phenol-urea resin (SJ9372 produced by Kansai Paint Co., Ltd.) 8 parts by weight

(d) Titanium oxide 10 parts by weight

(e) Dimethylformamide 900 parts by weight

In succession, the coated substrate was further coated, on the primer layer, with the following heat sensitive layer composition using a bar coater, and dried at 110°C for 2 minutes, to form a 1 g/m² thick heat sensitive layer.

Heat sensitive layer composition

(a) IR-820 (B) (polymethine based coloring element produced by Nippon Kayaku Co., Ltd.) 5 parts by weight

(b) Aluminum acetylacetone 30 parts by weight

(c) Phenol novolak resin	60 parts by weight
(d) Polyurethane resin	20 parts by weight
(e) Denacol EX512 (polyglycerol polyglycidyl ether produced by Nagase Kasei Kogyo K.K.)	5 parts by weight
(f) Tetrahydrofuran	60 parts by weight
(g) Dimethylformamide	20 parts by weight
(h) Methyl isobutyl ketone	20 parts by weight

In succession, the laminate was further coated, on the heat sensitive layer, with the following silicone rubber layer composition using a bar coater, and cured and dried with wet heat having a dew point of 30°C, at 125°C for 2 minutes, to form a 2 g/m² thick silicone rubber layer.

[0089]

Silicone rubber layer composition

(a) Polydimethylsiloxane (molecular weight about 25,000, end hydroxyl groups)	100 parts by weight
(b) Vinyltri(methyl ethyl ketoxime)silane	10 parts by weight
(c) "Isopar E" (produced by Exxon Chemical Japan)	900 parts by weight

The laminated plate obtained as described above had an 8 µm thick polyester film, "Lumirror," (produced by Toray Industries, Inc.) further laminated using a calender roller, to obtain a directly imageable waterless planographic printing plate precursor.

[0090] Subsequently, the "Lumirror" of the printing plate precursor was removed, and the remaining precursor was pulse-exposed using a semiconductor laser (OPC-A001-mmm-FC, output 0.75 W, wavelength 780 nm, produced by Opto Power Corporation) mounted on an X-Y Table at a beam diameter of 20 µm and at a laser energy of 250 mW for an exposure time period of 10 µs.

[0091] In succession, the exposed plate was immersed in a

pretreatment liquid with the following composition (40°C, 60 seconds), and rubbed with cotton cloth impregnated with water, to remove the silicone rubber layer in the exposed area, for completing development.

[0092]

Pretreatment liquid composition

(a) Polypropylene glycol (molecular weight 200)

95 parts by weight

(b) Water 5 parts by weight

After completion of development, the plate was poor in plate checking property, and the density difference between the image area and the non-image area was not clear. So, the plate was dyed with the following dyeing solution. For dyeing, the plate was immersed in a vat containing the dyeing solution of 25°C for 10 seconds, washed with water and dried. The dy density was measured using a Macbeth densitometer, RD514. As a result, the density difference between the image area and the non-image area was found to be 1.1, showing that a printing plate with excellent plate checking property could be obtained. It could be confirmed that the development had been reliably accomplished.

[0093]

Dyeing solution composition

(a) Crystal Violet (C. I. Basic Violet 3 produced by Hodogaya Chemical Co., Ltd., λ_{max} = 592 nm) 0.1 part by weight

(b) Pure water 99.9 parts by weight

Example 2

The plate irradiated with a laser beam as described for Example 1 was developed using TWL-1160 (automatic developing and dyeing machine for waterless planographic printing plate, produced by Toray Industries, Inc.) at a speed of 60 cm/min. The pretreatment

liquid used in this case had the following composition with a liquid temperature of 40°C.

[0094]

(a) Polypropylene glycol (molecular weight 200)

95 parts by weight

(b) Water

5 parts by weight

As the developer, water of 25°C was used. As the dyeing solution, the same dyeing solution of 25°C as used in Example 1 was used.

[0095] The dye density of the printing plate dyed using an automatic developing and dyeing machine was measured using a Macbeth densitometer, RD514, and as a result, the density difference between the image area and the non-image area was found to be 1.1, showing that a printing plate with excellent plate checking property could be obtained. It could be confirmed that the development had been reliably accomplished.

[0096] Example 3

A printing plate was produced as described for Example 1, except that the following dyeing solution was used instead of the dyeing solution of Example 2. As a result, the density difference between the image area and the non-image area was 1.0, showing that a printing plate with excellent plate checking property could be obtained. It could be confirmed that the development had been reliably accomplished..

[0097]

Dyeing solution composition

(a) Aizen Victoria Pure Blue BOH (C. I. Basic Blue 7 produced by Hodogaya Chemical Co., Ltd., $\lambda_{max} = 617$ nm)

0.1 part by weight

(b) Sodium dodecylbenzenesulfonate 0.2 part by weight

(c) KS-502 (defoaming agent produced by Shin-Etsu Chemical Co.,

Ltd.)	0.01 part by weight
(d) Pure water	99.69 parts by weight

Example 4

A printing plate was produced as described for Example 1, except that the following dyeing solution was used instead of the dyeing solution of Example 2. As a result, the density difference between the image area and the non-image area was 1.15, showing that a printing plate with excellent plate checking property could be obtained. It could be confirmed that the development had been reliably accomplished.

[0098]

Dyeing solution composition

(a) Aizen Methyl Violet Pure Special (C. I. Basic Violet 1 produced by Hodogaya Chemical Co., Ltd., $\lambda_{max} = 585$ nm)	0.1 part by weight
(b) Sodium 2-ethylhexyl sulfate	0.2 part by weight
(c) Butyl carbitol	5 parts by weight
(d) KS-502 (defoaming agent produced by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	0.01 part by weight
(e) Pure water	95.69 parts by weight

Example 5

A printing plate was produced as described for Example 1, except that the following dyeing solution was used instead of the dyeing solution of Example 2. As a result, the density difference between the image area and the non-image area was 0.9, showing that a printing plate with excellent plate checking property could be obtained. It could be confirmed that the development had been reliably accomplished.

[0099]

Dyeing solution composition

(a) Aizen Victoria Pure Blue BOH (C. I. Basic Blue 7 produced by Hodogaya Chemical Co., Ltd., $\lambda_{max} = 617$ nm)	0.1 part by weight
(b) Noigen EA112 (nonionic surfactant produced by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	1.0 part by weight
(c) Butyl carbitol	5 parts by weight
(d) KS-502 (defoaming agent produced by Shin-Etsu Chemical Co, Ltd.)	0.01 part by weight
(e) Pure water	93.89 parts by weight

Example 6

A printing plate was produced as described for Example 1, except that the following dyeing solution was used instead of the dyeing solution of Example 2. As a result, the density difference between the image area and the non-image area was 0.9, showing that a printing plate with excellent plate checking property could be obtained. It could be confirmed that the development had been reliably accomplished.

[0100]

Dyeing solution composition

(a) C. I. Acid Red 51 ($\lambda_{max} = 526$ nm)	0.1 part by weight
(b) Noigen EA112 (nonionic surfactant produced by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	1.0 part by weight
(c) Butyl carbitol	5 parts by weight
(d) KS-502 (defoaming agent produced by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	0.01 part by weight
(e) Pure water	93.89 parts by weight

Example 7

After completion of irradiation with a laser in Example 1, the plate was rubbed with cotton cloth impregnated with a developing and dyeing solution with the following composition for concurrent

development and dyeing. The dye density was measured using a Macbeth densitometer, RD514, and as a result, the density difference between the image area and the non-image area was found to be 1.1, showing that a printing plate with excellent plate checking property could be obtained. It could be confirmed that the development had been reliably accomplished.

[0101]

Developing and dyeing solution composition

(a) Aizen Victoria Pure Blue BOH (C. I. Basic Blue 7 produced by Hodogaya Chemical Co., Ltd., $\lambda_{max} = 617$ nm)

0.1 part by weight

(b) Noigen EA112 (nonionic surfactant produced by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 1.0 part by weight

(c) Butyl carbitol 5 parts by weight

(d) Diethylene glycol mono-2-ethylhexyl ether

20 parts by weight

(d) KS-502 (defoaming agent produced by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 0.01 part by weight

(e) Pure water 75 parts by weight

[0102]

[Effect of the invention] This invention can provide a directly imageable planographic printing plate excellent in plate checking property, since it comprises a dyeing step.